

Ромака В.А.^{1,2}, Стадник Ю.В.³, Рогль П.⁴, Ромака В.В.², Крайовський В.Я.²,
Лах О.І.⁵, Горинь А.М.³

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім.Я.Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

²Національний університет «Львівська політехніка», вул. С.Бендери, 12,
Львів, 79013, Україна;

³Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,
Львів, 79005, Україна;

⁴Інститут фізичної хімії Віденського університету, Відень, А-1090, Австрія;

⁵АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І.Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА $n\text{-ZrNiSn}$

Досліджено структурні, енергетичні, електрокінетичні та магнітні характеристики інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, сильнолегованого домішкою Ni. Запропоновано новий спосіб оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на основі $n\text{-ZrNiSn}$, що використовує особливості його кристалічної структури. Встановлено механізм акумулювання у тетраедричних пустотах сполуки ZrNiSn як власних надлишкових атомів, так і домішкових, що генерує у напівпровіднику невідомі раніше енергетичні рівні. Показано, що одержаний термоелектричний матеріал $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ має високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у діапазоні досліджених температур.

Ключові слова: кристалічні та електронні структури, напівпровідник, електропровідність.

The structural, magnetic, electron energy state and transport properties of $n\text{-ZrNiSn}$ intermetallic semiconductor, heavily doped by Ni impurity, were investigated. A new method of parameters optimization of thermoelectric material based on $n\text{-ZrNiSn}$, using features of its crystal structure, was proposed. The mechanism of accumulation of own atoms excess and impurities in tetrahedral vacancies of ZrNiSn was defined. It generates in the semiconductor previously unknown electron energy levels. It was shown that the obtained $(\text{Zr}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Ni}_{1+x}\text{Sn}$ thermoelectric material has high efficiency of thermal energy conversion into electric power in the measurement temperatures range.

Keywords: crystal and electronic structures, semiconductor, conduction.

Вступ

Відомо, що оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z залежить від низких чинників, зокрема концентрації носіїв електричного струму, механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалграфічної орієнтації тощо [1]. А тому, виходячи саме з таких чинників, нижче буде

запропоновано алгоритм нового способу оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на основі інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$.

Аналізуючи результати досліджень напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, а також термоелектричних матеріалів на його основі у різних дослідницьких центрах [2-6], ми виявили наявність суттєвих відмінностей (на порядки) у значеннях параметрів за однакових температур, зокрема значень питомої електропровідності, коефіцієнта термоЕРС, коефіцієнта теплопровідності та магнітної сприйнятливості. Оскільки чистота вихідних компонентів сполуки $ZrNiSn$ є практично однаковою у всіх дослідницьких лабораторіях, а також подібними є методики синтезу, то що провокує невідтворюваність характеристик $n\text{-ZrNiSn}$ і практично виводить його з кола матеріалів, які можуть застосовуватися в процесі перетворення теплової енергії в електричну?

У запропонованій роботі ми не лише знайшли причину такої поведінки характеристик $n\text{-ZrNiSn}$, а на основі знайдених рішень пропонуємо новий спосіб оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на базі напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, використовуючи виявлені особливості його кристалічної та електронної структур. Цьому передували такі міркування.

1. Ми виходили з того, що властивості напівпровідника значною мірою визначаються концентрацією і типом домішок, а також глибиною їх залягання та співвідношенням концентрацій акцепторів і донорів (ступенем компенсації) [7]. А тому аналізувалися структурні дефекти $n\text{-ZrNiSn}$ як одне з джерел домішкових станів напівпровідника. Так, в [6] було встановлено, що кристалічна структура сполуки $ZrNiSn$ є неупорядкованою – кристалографічна позиція атомів Zr ($4d^25s^2$) до ~ 2 ат. % ($y \leq 0.02$) занята атомами Ni ($3d^84s^2$), що породжує структурні дефекти донорної природи і робить напівпровідник сильнолегованим та компенсованим (СЛКН) [7]. Саме такий спосіб «самолегкування» або «априорного легування» [8] забезпечує електронний тип провідності напівпровідника. За наявності цього структурного дефекту формула сполуки трансформується і має такий вигляд $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$. Окрім того, було встановлено, що при певних умовах, зокрема, при введенні у сполуку $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельних металів відбувається упорядкування її структури: атом найменшого розміру Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) повертаються з позиції Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) у власну позицію [6].
2. Аналізуючи діаграму фазових рівноваг системи $Zr\text{-}Ni\text{-}Sn$, ми звернули увагу на те, що поряд зі сполукою $ZrNiSn$ (структурний тип $MgAgAs$, просторова група $F\bar{4}3m$) існує сполука $ZrNi_2Sn$ (структурний тип $MnCu_2Al$, просторова група $Fm\bar{3}m$). Більше того, виявилось, що кристалічні структури вказаних сполук є спорідненими [9]. Відмінність між ними полягає у тому, що сполуці $ZrNiSn$ координація атомів Ni навколо атомів Sn є тетраедричною, у той же час у $ZrNi_2Sn$ – октаедричною. Відсутність центра симетрії у $ZrNiSn$ обумовлена наявністю сильних тетраедричних ковалентних зв'язків між атомами, що, з одного боку, є запорукою напівпровідникових властивостей сполуки, а з іншого – утворює в елементарній комірці об'єм, що становить $\sim 24\%$ від загального, незайнятий атомами (тетраедрична порожнина) (рис. 1).

Під терміном «спорідненість» кристалографи розуміють таке. Якщо гіпотетично припустити, що у тетраедричних порожнинах $ZrNiSn$ можуть розташовуватися атоми найменшого розміру Ni і розглядати порожнину як вакансію (Vac) кристалографічної позиції $4d$, то заняття атомом Ni позиції $4d$ (заповнення вакансії) призведе до зміни симетрії кристала і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки $ZrNi_2Sn$.

Виходячи саме із спорідненості кристалічних структур сполук $ZrNiSn$ та $ZrNi_2Sn$, ми задалися такими запитаннями:

а) А чи не можуть атоми Ni у сполуці $ZrNiSn$ не гіпотетично, а практично, окрім власної кристалографічної позиції і частково, до 2 ат.%, у позиції Zr [6], розташовуватися у тетраедричних пустотах кристалічної структури $ZrNiSn$, генеруючи при цьому раніше невідомі структурні дефекти, які призведуть до перерозподілу електронної густини напівпровідника та змінять його властивості? Іншими словами, чи можуть наявні у структурі тетраедричні пустоти відігравати роль пасток та акумулювати як надлишкові атоми компонентів сполуки $ZrNiSn$, так інші контрольовані або ні домішкові атоми?

б) А якщо в тетраедричній пустоті $ZrNiSn$ акумулюється певне число атомів, наприклад, Ni , то утворений структурний дефект має донорну, акцепторну чи нейтральну природу?

в) Скільки надлишкових атомів найменшого розміру Ni може акумулюватися в елементарній комірці напівпровідника, не змінюючи при цьому його кристалічну структуру?

Нижче на основі результатів експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків ми покажемо, що у сполуці $ZrNiSn$ атоми Ni одночасно можуть займати як власну кристалографічну позицію і частково позицію атомів Zr [6], так і розташовуватися у тетраедричних пустотах кристалічної структури сполуки (рис. 1), генеруючи раніше не відомі структурні дефекти донорної природи. Іншими словами, реалізується ситуація, за якої у кристалі $ZrNiSn$ акумулюється надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} , а формула сполуки має вигляд $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. За певного числа надлишкових атомів Ni утворюється інша сполука $ZrNi_2Sn$. Саме механізм акумулювання у тетраедричних пустотах сполуки $ZrNiSn$ як надлишкових атомів, так і домішкових, генерує у напівпровіднику нові енергетичні рівні, що і є причиною невідтворюваності характеристик n - $ZrNiSn$, синтезованих у різних дослідницьких центрах [2-6].

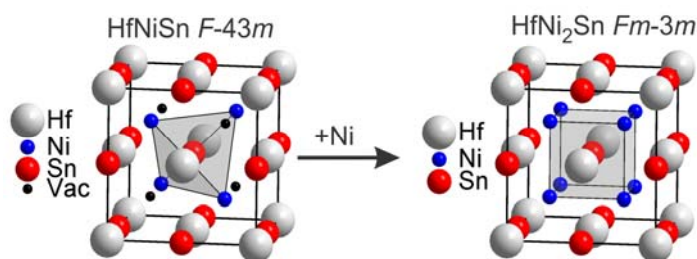


Рис. 1. Трансформація кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ в $ZrNi_2Sn$ при акумулюванні надлишкових атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах (зайняття атомами Ni вакантних позицій).

Зазначимо, що виявлений нами новий спосіб легування напівпровідника електронного типу провідності n - $ZrNiSn$ донорною домішкою Ni відповідає умові отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності [10].

2. Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), електрокінетичні, магнітні та енергетичні характеристики $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Зразки синтезовано в лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Структурні дослідження проведено для зразків складу $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 1.0$, а електрокінетичні та магнітні – $x = 0 \div 0.10$. Методом рентгеноструктурного аналізу отримано значення періодів кристалічної ґратки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0.10$, та встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій [11]. Використовувалися масиви даних, отримані методом порошку з

покроковою ресстрацією інтенсивності брегівських відбить (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ -випромінювання; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, виконані з використанням програми WinCSD [12]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунок DOS виконано в рамках методу KKR-CPA-LDA (програма AkaiKKR [13]). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) і магнітної сприйнятливості (χ) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ в діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_D^{Ni} \approx 9.5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($x = 0.005$) $\div 1.9 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ ($x = 0.10$) та напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кГс.

3. Дослідження кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Рентгенівські фазові та структурні аналізи показали, що досліджені зразки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ та $0.65 \leq x \leq 1.0$ є однофазними, рентгенівські дифрактограми індексуються у структурних типах $MgAgAs$ та $MnCu_2Al$ відповідно, а брегівський фактор невідповідності R_{Br} моделі кристалічної структури експериментальним результатам структурних досліджень не перевищує 1% (таблиця 1). Склад напівпровідникового твердого розчину $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0.30$ фіксує межу розчинності атомів Ni у структурі сполуки $ZrNiSn$. У той же час зразки складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ $0.30 \leq x \leq 0.65$ не є однофазними, вказуючи на відсутність неперервного твердого розчину між сполуками $ZrNiSn$ та $ZrNi_2Sn$.

Експериментальним свідченням того, що у досліджених зразках міститься надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} , концентрація яких відповідає складу шихти вихідних компонентів, є результати вимірювання концентрації атомів Ni на поверхні зразків (таблиця 1). При цьому, що є принципово важливим, просторове розташування атомів основної матриці сполук складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ та $0.65 \leq x \leq 1.0$, не змінюється. На це вказують малі значення фактору невідповідності R_{Br} експериментальних результатів та модельного розташування атомів у просторі, властивих структурним типам $MgAgAs$ та $MnCu_2Al$ (таблиця 1).

Таблиця

Склад сполук	$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0 \leq x \leq 0.3$)		$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0.65 \leq x \leq 1$)
Просторова група	$F\bar{4}3m$, $MgAgAs$		$Fm\bar{3}m$, $MnCu_2Al$
Склад (SEM), ат.%	$Zr_{32.5}Ni_{35.5}Sn_{32.5}$	$Zr_{31.5}Ni_{37.5}Sn_{31.0}$	$Zr_{27.5}Ni_{46.7}Sn_{27.0}$
Склад (EPMA), ат.%	$Zr_{33.1}Ni_{33.8}Sn_{33.1}$	$Zr_{33.0}Ni_{34.0}Sn_{33.0}$	$Zr_{25.6}Ni_{48.9}Sn_{25.6}$
a (нм)	0.611173(2)	0.611081(3)	0.627252(7)
R_{Br} (%)	0.0084	0.0069	0.0172
Параметри атомів:			
Zr в $4a$ (0, 0, 0)	–	–	–
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.92(4)	0.57(6)	0.41(11)
Sn в $4b$ (1/2, 1/2, 1/2)	–	–	–
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.36(3)	0.38(5)	0.54(9)
Ni в позиції:	$4d$ (3/4, 3/4, 3/4)	$8c$ (1/4, 1/4, 1/4)	Ni в позиції:
$Ni/Vac.$	0.09/3.91	0.13/3.87	$Ni/Vac.$
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.86(4)	0.87(5)	B_{iso} (10^2 нм 2)
Ni в $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)	–	–	Ni в $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.86(4)	0.87(5)	B_{iso} (10^2 нм 2)

Оскільки нас цікавить сполука $ZrNiSn$, то виникає закономірне запитання, а де ж акумулюються надлишкові атоми Ni_{1+x} в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ і яка природа генерованих при цьому структурних дефектів, які і визначають властивості напівпровідника?

Уточнення кристалічної структури зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ показало, що у випадку розташування надлишкових атомів Ni_{1+x} у кристалографічній позиції $4d$ (у тетраедричних пустоті) фактор невідповідності не перевищує 0.8%, що навіть трохи некоректно, оскільки перевищує точність вимірювального комплексу. Таким чином, легування напівпровідника n - $ZrNiSn$ атомами Ni призводить до утворення точкових структурних дефектів – атомів Ni у міжвузлі (у тетраедричних пустотах), тип яких буде встановлено з результатів розрахунку електронної структури та електрокінетичних властивостей напівпровідника.

Уточнення кристалічної структури зразків також дало можливість встановити важливий результат, який у подальшому допоможе ідентифікувати тип дефектів, що генеруються у кристалі. Виявилося, що легування n - $ZrNiSn$ атомами Ni супроводжується упорядкуванням кристалічної структури напівпровідника через повернення атомів Ni_y з кристалографічної позиції Zr у власну кристалографічну позицію (рис. 2). Якщо врахувати, що саме атоми Ni_y , частково займаючи кристалографічну позицію Zr , генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи, то упорядкування кристалічної структури з уведенням надлишкових атомів Ni_{1+x} буде супроводжуватися зменшенням концентрації донорів («заліковування» структурних дефектів донорної природи). Як видно з рис. 2, за концентрації надлишкових атомів Ni_{1+x} , що відповідає складам $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \geq 0.07$, у кристалі відсутні структурні дефекти донорної природи, пов'язані з «ап'юріорним легуванням» напівпровідника».

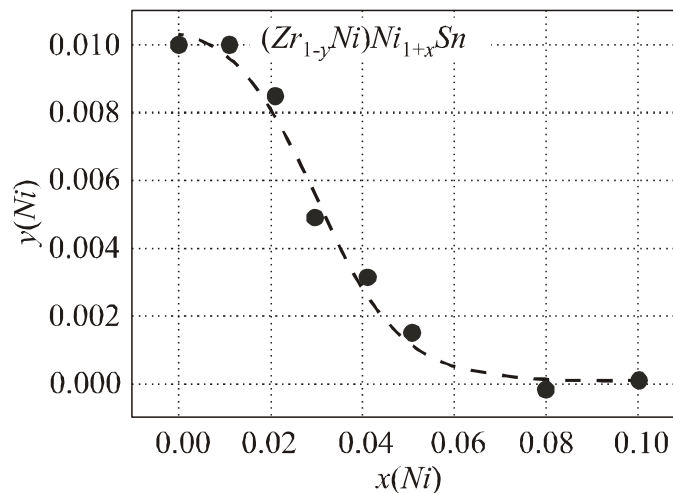
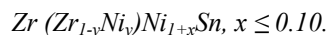


Рис. 2. Динаміка зміни концентрації атомів Ni_y у кристалографічній позиції



Таким чином, структурні дослідження n - $ZrNiSn$, сильнолегованого атомами Ni , підтвердили зроблене вище припущення, що у кристалі може акумулюватися надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах. При цьому у напівпровіднику відбувається динамічна зміна ступеню компенсації через зменшується концентрація дефектів донорної природи, пов'язаних із зменшенням кількості структурних дефектів донорної природи (атомів Ni_y у позиції Zr). Водночас структурні дослідження не можуть ідентифікувати природу дефектів, що виникли при акумулюванні атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах напівпровідника.

4. Дослідження розподілу електронної густини $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g , електрокінетичних та магнітних характеристик n - $ZrNiSn$, легованого атомами Ni , проведено розрахунок розподілу електронної густини з урахуванням внеску надлишкових атомів Ni_{1+x} , розташованих у тетраедричних порожнинах структури напівпровідника. Беручи до уваги, що введення у сполуку $ZrNiSn$ надлишкових атомів Ni_{1+x} упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованої кристалічної структури. Введення надлишкових атомів Ni_{1+x} до концентрацій $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ принципово не змінює форму розподілу електронної густини у відповідності до гібридизації між усіма елементами (рис. 3). Наявне збільшення «хвостів» зон неперервних енергій, що призводить до незначного зменшення значень ефективною забороненої зони (рис. 4 а, вставка) $Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

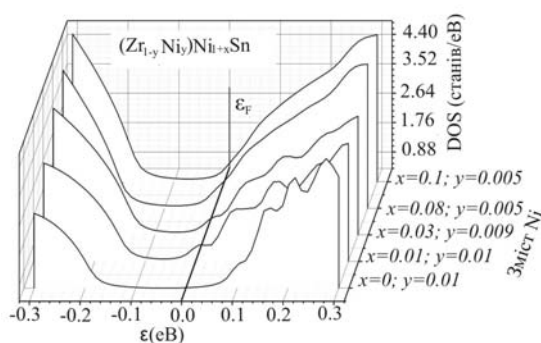


Рис. 3. Розрахунок зміни профілів країв зон неперервних енергій $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Як видно на рис. 4 б, зі збільшенням концентрації атомів Ni_{1+x} густина станів на рівні Фермі DOS_{ε_F} $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ також збільшується, а рівень Фермі рухається у напрямі зони провідності (рис. 4 а, залежність 1). Таке у напівпровіднику є можливим лише за умови його легування донорною домішкою. Необхідно зазначити, що результати розрахунку положення рівня Фермі відносно краю зони провідності $Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ має складніший характер, ніж рівномірний дрейф під дією уведеної в напівпровідник електронного типу провідності донорної домішки Ni . Окрім дрейфу, викликаного зменшенням ступеню компенсації напівпровідника, має місце також і зменшення значень ефективною забороненої зони ε_g від $\varepsilon_g(x=0) = 287.7$ меВ до $\varepsilon_g(x=0.01) = 181.7$ меВ через збільшення «хвостів» зон, що змінює профіль зон неперервних енергій (рис. 4 а, вставка).

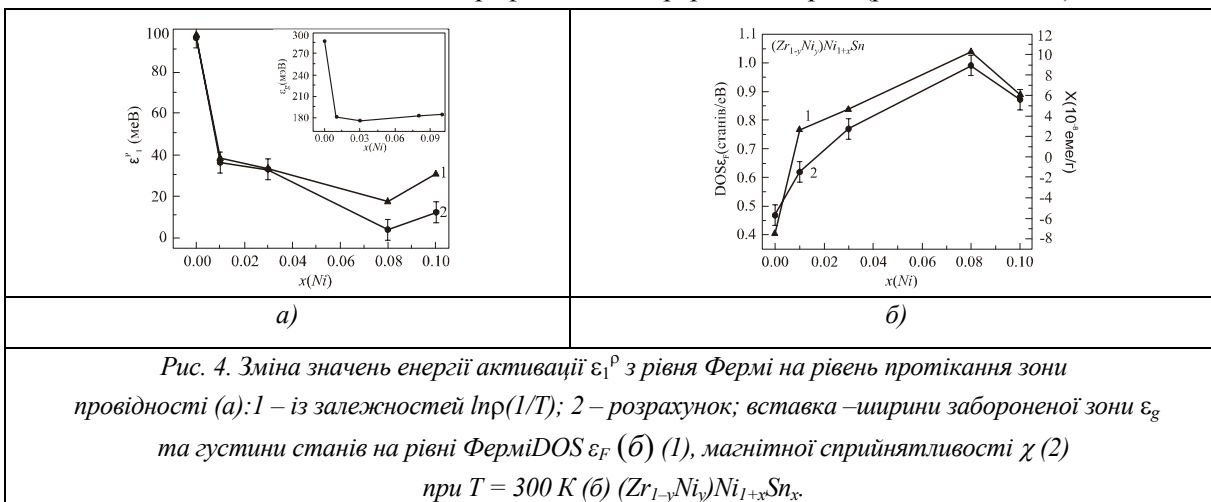


Рис. 4. Зміна значень енергії активації ε_1^p з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (а): 1 – із залежностей $\ln\rho(1/T)$; 2 – розрахунок; вставка – ширини забороненої зони ε_g та густини станів на рівні Фермі DOS_{ε_F} (б) (1), магнітної сприйнятливості χ (2) при $T = 300$ К (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn_x$.

Таким чином, результати розрахунку розподілу електронної густини $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn_x$, виконані на основі результатів структурних досліджень, вказують на донорну природу генерованих структурних дефектів, а експериментальні дослідження дають можливим перевірити адекватність результатів розрахунку, а отже і вибраної моделі структури напівпровідника.

5. Дослідження магнітних характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Дослідження польових та температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дали додаткову інформацію щодо причин, які зумовлюють зміну електронної структури напівпровідника. На рис. 4 б наведено результати вимірювань значень $\chi(x)$ за $T = 300$ К та напруженості магнітного поля $H = 10$ кГс. Відомо, що $n-ZrNiSn$ є слабким діамagnetиком ($\chi_{x=0} = -0.057 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) [8]. Уведення незначних концентрацій атомів Ni_{1+x} зменшує діамagnetичну складову $\chi_{x=0.01} = -0.015 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а за концентрації $x \geq 0.03$ напівпровідник стає парамагнетиком Паулі і $\chi_{x=0.03} = 0.027 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. У такому разі магнітну сприйнятливість $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ визначають основні носії струму, а її значення пропорційні концентрації вільних електронів n (для парамагнетика Паулі $\chi \sim n$). Беручи до уваги, що залежність $\chi(x)$ в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ зростає, можемо стверджувати, що у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи при зайнятті атомами Ni тетраедричних пустот.

6. Дослідження електрокінетичних характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0.10$ показано на рис. 5 і є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками. З таких ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності (ϵ_1^p) та стрибки електронів (ϵ_3^p) по станах з енергіями, близькими до ϵ_F , а з залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^α і ϵ_3^α , пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації, відповідно [14].

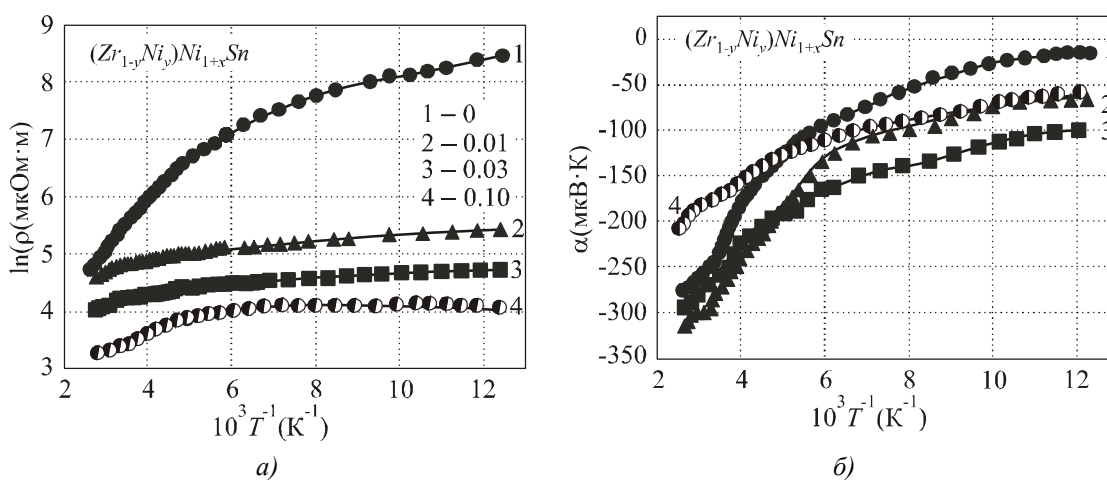


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$:
 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.01$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.10$.

Як видно з рис. 5 б та 6 б, коефіцієнт термоЕРС $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x=0$, $(n-ZrNiSn)$ має від'ємні значення, а електрони є основними носіями струму. Це відомий та очікуваний результат, який пов'язаний з донорною природою власних структурних дефектів напівпровідника через часткове зайняття атомами Ni_y кристалографічної позиції Zr («априорне легування») [6]. У такому разі, рівень Фермі ϵ_F розташується поблизу дна зони провідності на відстані $\epsilon_1^p(x=0) = 97.6$ меВ від рівня протікання, а $\epsilon_1^a(x=0) = 83.8$ меВ – визначає амплітуду модуляції зон неперервних енергій $n-ZrNiSn$ (рис. 4 а).

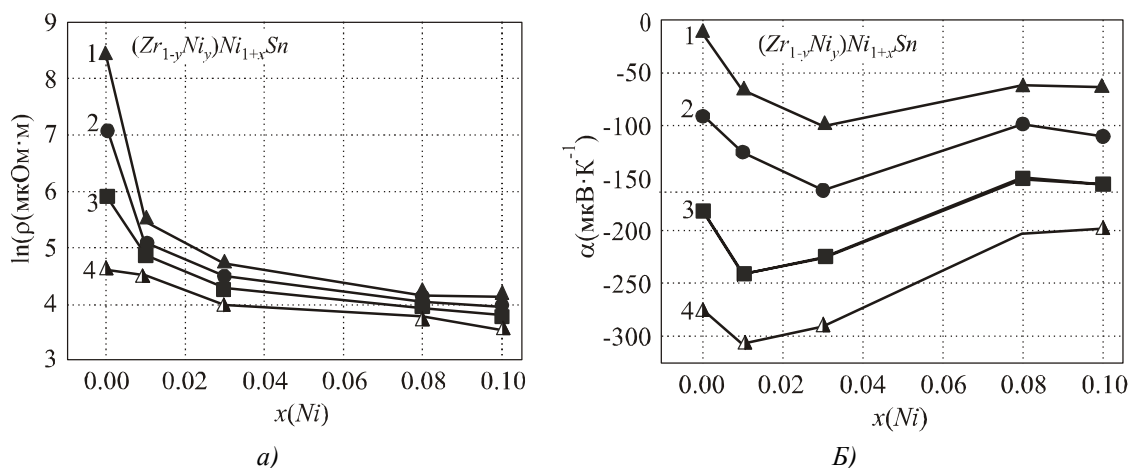


Рис. 6. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термоЕРС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 160$ К; 3 – $T = 250$ К; 4 – $T = 380$ К.

Уведення в сполуку $ZrNiSn$ найменших концентрацій атомів Ni_{1+x} призводить до стрімкого зменшення значень питомого електроопору, наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 231.0$ мкОм·м та $\rho(x=0.10) = 62.8$ мкОм·м. Така поведінка залежності $\rho(x)$ свідчить, що у кристалі утворено структурні дефекти донорної природи, концентрація яких зростає за збільшенням вмісту атомів Ni_{1+x} . І це незважаючи на те, що, як впливає зі структурних досліджень, введення надлишкових атомів Ni_{1+x} спочатку зменшує число структурних дефектів донорної природи через повернення атомів Ni_y з позиції Zr у власну кристалографічну позицію.

Таким чином, результати електрокінетичних досліджень $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дають можливість зробити висновок щодо донорного типу дефектів, генерованих у кристалі сполуки $ZrNiSn$ з введенням надлишкових атомів Ni_{1+x} та акумулювання цих атомів у тетраедричних пустотах структури. При цьому ступінь компенсації напівпровідника зменшується, а залежність рис. 2 описує динаміку зміни числа різних типів структурних дефектів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Доказом того, що у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи з введенням надлишкових атомів Ni_{1+x} є характер дрейфу рівня Фермі у напрямі зони провідності (рис. 4 а, залежність 1). Можемо бачити, що введення в $n-ZrNiSn$ найменших концентрацій домішкових атомів Ni_{1+x} супроводжується стрімким зменшенням значень енергії активації ϵ_1^p з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності від $\epsilon_1^p(x=0) = 97.6$ меВ до $\epsilon_1^p(x=0.01) = 38.3$ меВ. З іншого боку, якщо зменшується ступінь компенсації напівпровідника, то цілком логічним є зменшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій [7] до значень $\epsilon_1^a(x=0.01) = 51.4$ меВ та $\epsilon_1^a(x=0.10) = 31.9$ меВ. Окрім того, саме завдяки цьому за низьких температур відбувається зменшення довжини стрибка електрона ϵ_3^p по станах, близьких до енергії Фермі від значень $\epsilon_3^p(x=0) = 11.5$ меВ до $\epsilon_3^p(x=0.01) = 4.4$ меВ та $\epsilon_3^p(x=0.08) = 1.4$ меВ. Можемо зазначити, що

концентрація уведених в $n\text{-ZrNiSn}$ домішкових атомів Ni_{1+x} виявилася недостатньою для перетину рівнем Фермі рівня протікання зони провідності та реалізації переходу провідності діелектрик-метал [7].

Таким чином, спостережуване в експерименті стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 6 а), енергії активації $\varepsilon^{\rho}(x)$ з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (рис. 4 а), а також від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ пов'язане як зі збільшенням концентрації дефектів донорної природи, так і зменшенням енергетичного зазору між зонами неперервних енергій, що спрощує закид електронів з донорних рівнів у зону провідності СЛКН $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Дане твердження уточнює висновок структурних досліджень та підтверджує такий, зроблений як на основі результатів розрахунку електронної структури напівпровідника, так і його магнітних характеристик.

7. Коефіцієнт термоелектричної потужності $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2 \sigma$, де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – питома електропровідність) досягаються за умови, коли ще високими є значення коефіцієнта термоЕРС і ще більшими стали значення питомої електропровідності напівпровідникового твердого розчину $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ [10]. За цих умов на залежностях $Z^*(x)$ мають місце екстремуми за всіх досліджених температур. На рис. 7 а показано залежність $Z^*(x)$, з якої можемо бачити, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності у $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ є більшим, ніж у нелегованому напівпровіднику $n\text{-ZrNiSn}$. Окрім того, зі збільшенням температури абсолютні значення $Z^*(T)$ лише зростають (рис. 7 б). Враховуючи, що розрахунки показують незначне (на $\sim 5\%$) зростання коефіцієнта теплопровідності κ для $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0.03$, значення термоелектричної добротності Z за даної концентрації домішки будуть більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n\text{-ZrNiSn}$

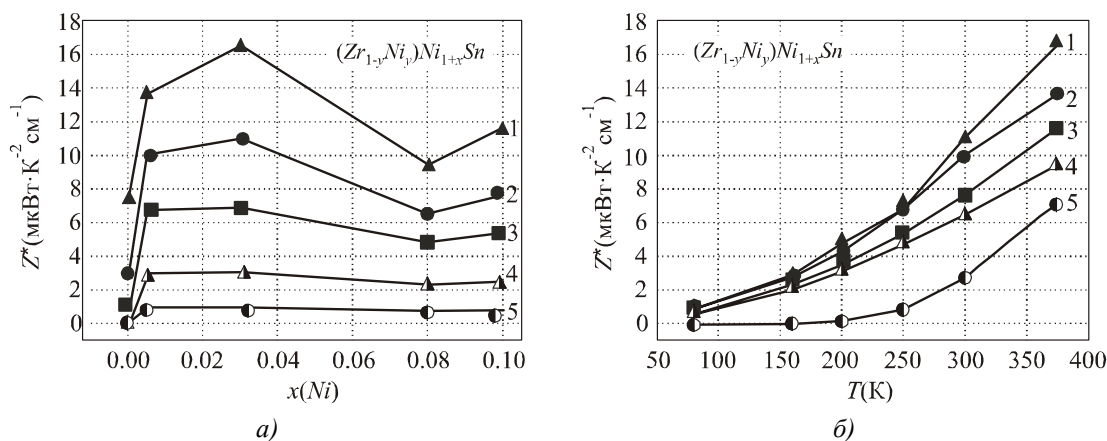


Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ зі змію складу (а): 1 – $T = 375 \text{ K}$; 2 – $T = 300 \text{ K}$; 3 – $T = 250 \text{ K}$; 4 – $T = 160 \text{ K}$; 5 – $T = 80 \text{ K}$ та температури (б): 1 – $x = 0.03$; 2 – $x = 0.005$; 3 – $x = 0.10$; 4 – $x = 0.08$; 5 – $x = 0$.

Висновки

Результатом проведеного комплексу досліджень кристалічної структури, енергетичного спектра, електрокінетичних та магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, сильнолегованого донорною домішкою Ni , є виявлення ефекту акумулювання надлишкових атомів

Ni_{1+x} у тетраедричних порожнинах структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ до концентрацій $0 \leq x \leq 0.30$, а також встановлення донорної природи такого структурного дефекту. Використання цього ефекту для легування напівпровідника є новим механізмом оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на основі $n-ZrNiSn$. Показано, що одержаний термоелектричний матеріал $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ має високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у діапазоні досліджених температур.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088).

Література

- 1) Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: // Л.И. Анатычук // [довідник]. К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
- 2) Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View / T.M. Tritt // MRS Bulletin, Vol. 31, 188 (2006).
- 3) Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800°C / S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman [etc] // Appl. Phys. Letters, Vol. 88, № 16, 042106-1-3 (2006).
- 4) High temperature thermoelectric properties of NiZrSn half-Heusler compounds / Y. Kawaharada, H. Uneda, H. Muta [etc] // J. of Alloys and Compounds, Vol. 364, 59 (2004).
- 5) Transport properties of pure and doped MNiSn ($M = Zr, Hf$) / C. Uher, J. Yang, S. Hu // Phys. Rev. B, Vol. 59, № 13, 8615 (1999).
- 6) Особенности интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$, сильно легированного атомами редкоземельных металлов / В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Нил [и др] // ФТП, Т. 44, вып. 3, 310 (2010).
- 7) Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников. / Б.И. Шкловський, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979, 416 с.
- 8) Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, Львівська політехніка, 2011, 488 с.
- 9) Ferro R. and Saccone A. Intermetallic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2008, 786 p.
- 10) Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа $MgAgAs$ / В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник [и др.] // ФТП, Т. 40, вып. 11, 1309 (2006).
- 11) Pecharsky V.K., Zavalij P.U. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. NY, Springer, 2005, 713 p.
- 12) Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // 12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr., Vol. 3, Moskow: Nauka, 155 (1989).
- 13) Schröter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 188 (1995).
- 14) Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью в интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$ / В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака [и др.] // ФТП, Т. 41, вып. 9, 1059 (2007).

Надійшла до редакції 23.10.2012